轻量化氢原子钟用 Zr-V-Fe-Cr 吸氢合金的研究

艾永昌，苏童，黄水明，徐凯，侯雪玲

（上海大学 材料科学与工程学院，上海 200072）

摘 要：随着天文技术的发展，小型化天文卫星成为了天文领域的研究热点。作为天文卫星核心的氢原子钟，他的轻量化也势在必行。目前氢原子钟上使用的吸附泵为钛多孔材料，它的氢容量小，且体积大，激活温度高。无法满足氢原子钟小型化，轻量化的要求。本文研究了具有大储氢容量的 Zr-V-Fe-Cr 新型吸氢合金，并利用XRD、SEM、储氢性能测试平台等测试手段。结果表明：新型合金的 Zr-V-Fe-Cr 的吸氢容量高于多孔钛，且吸氢性能能够满足使用要求。为氢原子钟的氢源系统轻量化提供了新的选择，有望用在下一代轻量化氢原子钟中。

关键词：吸氢合金；氢原子钟；Zr-V-Fe-Cr；吸氢性能

中图分类号：P171　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**

氢原子钟是天文卫星的核心部件[1-2]，它的高精密计时器和时间频率标准[3-4]，被广泛用于空间天文卫星以及守时授时[5]、同步通讯[6]、火箭和导弹发射[7]、舰艇导航[8]等领域。为了使氢原子钟更适合在天文等领域的应用，它的轻量化，小型化十分必要[9]。目前，氢原子钟的小型化研究，主要集中在其物理系统和真空系统上[10-11]。而对吸氢系统的轻量化，却少有人研究。目前氢原子钟上的吸氢材料大多为多孔钛，激活温度在800℃以上，质量在1千克左右，不利于氢原子钟的轻量化发展。

1 氢原子钟氢源系统

氢原子钟的计时原理如图1所示，氢气从由氢源产生，经过镍管提纯器纯化后进入高频振荡器和选态器，分裂成F=1，m_f=0; F=1,m_f=1; F=0,m_f=0; F=1,m_f=-1四个能级，其中F=1,m_f=0和F=1,m_f=1态的原子被汇聚到储存泡中，与谐振腔内的辐射场发生作用而跃迁。通过检测跃迁产生的固定频率（1.42405751GHz），便可实现高精度计时[12-14]。

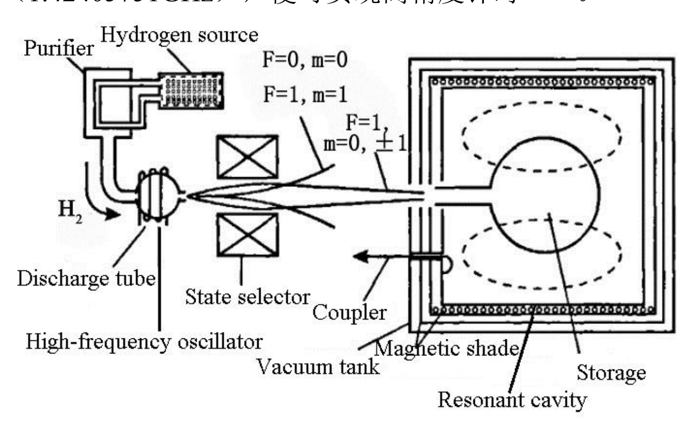


图1 氢原子钟的工作原理

Fig.1 The Principle of Hydrogen Atomic Clock

在氢原子完成能级跃迁后，不同能级的氢原子均需要尽快被吸氢材料吸收，以保持跃迁的连续性，实现氢原子钟的不间断计时[15-16]。目前国内氢原子钟上吸氢系统采用的是Ti多孔材料，吸氢速度慢，吸氢量低，不利于降低氢原子钟的的重量[17]。因此，研究一种适合用于氢原子钟的新型吸氢合金，具有战略意义。

2 试验方法

首先按照设计好的成分配置了一系列的 $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$（$x$=0,3.59,7.18 at%）合金，原料使用纯度 99.99%以上的 Zr、V、Fe、Cr。在非自耗真空电弧熔炼炉中熔炼成 15 克的纽扣锭，每个锭子翻身熔炼 6 次，同时电磁搅拌，以保证合金成分均匀；随后在真空度高于 10^{-3}Pa 条件下对样品进行均匀化退火处理，退火工艺为 1273K×16h；之后将样品打磨、切割，经过酸洗和丙酮清洗，以去除表面的氧化皮。处理后的样品放置在真空箱内保存，用于后续的分析测试。

合金的吸氢动力学性能测试是在 P-C-T 平台上进行的，系统的极限真空可达 5×10^{-5}Pa。在进行测试前，需要对样品进行激活和活化[18]。激活过程为：首先将样品装入样品室，将系统抽真空至 3×10^{-4} Pa 以下，随后将样品室加热至 773K，保温 30min 后冷却至室温，完成激活过程。PCT（压力-容量-温度）曲线测试前的活化过程为：装入样品，将样品室抽真空至 3×10^{-4} Pa 以下，在 573K 保温 4 小时，充入 0.09 MPa 氢气，使合金充分吸氢。重复以上步骤，直至合金完全活化。

3 结果与讨论

3.1 合金的相结构分析

图 2 是 $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$（$x$=0 ,3.59, 7.18）的 XRD 图谱，从图中可以看出，在 Cr 含量从 0 变化到 7.18 的过程中，合金的相结构没有发生变化，主要由α-Zr 相和 C15-ZrV_2 两相组成，两相均为吸氢相。对合金的晶体结构参数进行计算[19]发现：C15-ZrV_2 相的晶胞体积随着 Cr 含量的增加逐渐增大，这是由于 Cr 原子的半径 (1.85 Å) 大于 Fe 原子的半径 (1.72 Å)，在固溶体中增加大原子半径的元素含量时，晶格常数将会增大。合金原子之间的间隙变大，会使氢原子的扩散加快，提高吸氢速率。

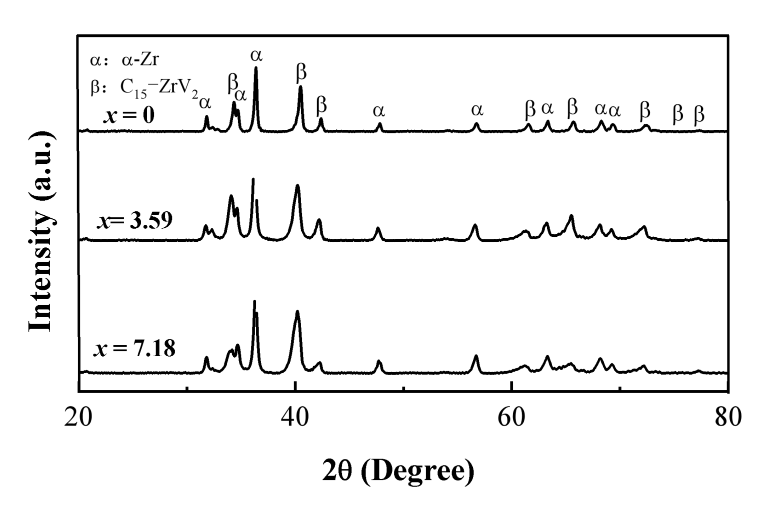


图 2 Zr-V-Fe-Cr 合金吸氢前 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern before hydrogen absorption of Zr-V-Fe-Cr alloy

3.2 合金的微观组织分析

图3为$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 合金在2000倍下的SEM图。从扫描照片可以看出合金主要由白色类层片状组织和黑色板条状组织构成，其中白色类层片状组织弥散分布在黑色板条状组织基体中。合金在吸氢时，晶界可以作为氢原子扩散的通道，加快吸氢速率[20]。

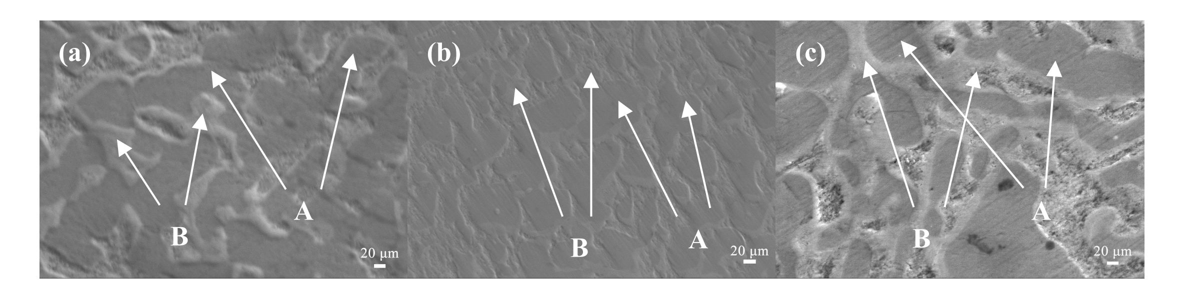


图 3 $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$（a:$x$=0; b:$x$=3.59; c:$x$=7.18）合金的 SEM 图

Fig.3 SEM image of $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (a:x =0; b:x=3.59; c:x=7.18) alloy

随后对图中的黑色区域A和白色区域B进行了能谱分析，其结果如表1所示。表1列举了$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0, 3.59, 7.18) 合金中白色片层状组织（B区域）和黑色固溶体相（A区域）的化学成分。黑色区域A由少量Zr元素、V元素、Fe元素、Cr元素组成，为初生的ZrV_2固溶体相。白色区域B基本上全都是Zr元素，含有少量的V元素，可以判断类层片状组织为α-Zr与ZrV_2 的不规则共晶组织。能谱结果表明，V、Cr和Fe主要分布在黑色区域C15-ZrV_2 相中，有少量的V在白色区域内，而Zr在白色区域较多形成α-Zr相，黑色区域只有少量分布。

表 1 $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$（a:$x$=0; b:$x$=3.59; c:$x$=7.18）合金的能谱分析

Tab.1 EDS analysis of $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (a:x =0; b:x=3.59; c:x=7.18) alloy

Alloy	Region	Zr	V	Fe	Cr
X=0	A	36.67	52.84	10.49	0
	B	98.14	1.86	0	0
X=3.59	A	36.94	52.70	7.64	2.72
	B	96.93	3.07	0	0
X=7.19	A	38.91	54.63	0	6.47
	B	97.05	2.95	0	0

由XRD和SEM结果可知，合金由α-Zr相和C15-ZrV_2 相组成，其中黑色区域为ZrV_2 固溶体相，白色区域为α-Zr与ZrV_2的不规则共晶组织，与典型的共晶凝固组织相吻合。

3.3 合金的储氢性能

合金吸氢的动力学特性通常采用合金吸收最大吸氢量90% 所用的时间 ($t_{0.9}$) 来表示。图 4 为$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ （x=0,3.59,7.18）合金的吸氢动力学曲线。对该系列合金的吸氢动力学性能研究发现，随着Cr含量的增加，合金的吸氢动力学性能逐步提高。Cr 含量分别为0, 3.59, 7.18时，吸氢合金的$t_{0.9}$分别为90 s, 40 s, 25 s。

结果表明，随着Cr含量的增加，$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 系列合金的吸氢动力学性能逐步提高。主要原因有两点：(1) 晶胞体积增大，晶格间隙尺寸增大，导致氢原子占据间隙位置时产生的阻力减小，氢原子在 Laves 相中的四面体间隙位置处的结合能降低，从而减弱了吸氢过程中对氢原子的束缚，降低扩散激活能 ，进而改善吸氢动力学过程。(2) 在Laves相中Cr与Zr之间未成对电子之间较强的交互作用，减弱了Cr对已解离氢原子的结合，降低了氢气分子在Laves相表面的解离能，从而有利于氢气在吸氢合金表面的吸附过程，提高吸氢动力学过程[21-22]。

合金的氢容量随着Cr含量的增加而提高，从2.19 wt% 逐渐增大到2.24 wt%。氢容量与合金晶格内空余的间隙空间有关[23]。如前所述，$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18)合金的晶胞体积随着Cr含量的增加而增大，合金中吸氢相的间隙空间变大，吸氢相能储存更多地氢原子，所以随着Cr含量的增加氢容量逐渐提高。

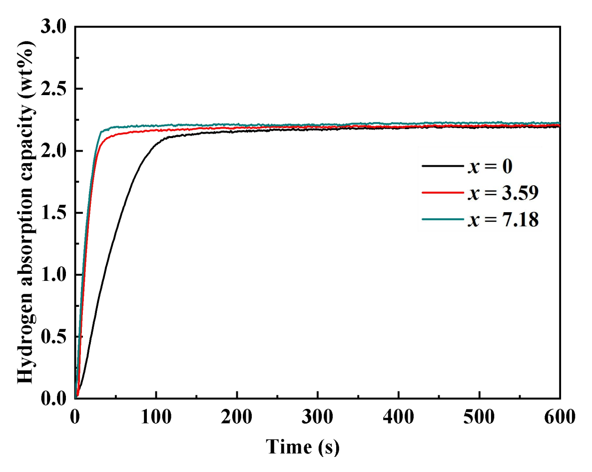


图4 $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 合金在298 K条件下的吸氢动力学曲线

Fig.4 Hydrogen absorption kinetics curve of $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x=0-7.18) alloy at 298K

为了使合金达到最佳的活化效果，将$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0, 3.59,7.18) 系列合金经过773 K，30 min激活后分别对其进行一次、两次、三次加氢活化，结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出Zr-V-Fe-Cr合金经过在773 K，30 min激活后，在第一次吸氢时的吸氢速率较慢。经过一次吸放氢循环后，第二次加氢时，吸氢速率得到明显改善，在很短时间内吸氢饱和。从曲线中可以看出，Zr-V-Fe-Cr合金经过两次吸放氢循环后的吸氢速率和一次吸放氢循环后的吸氢速率一致，从而得出合金经过两次吸放氢循环后的处理效果与一次吸放氢循环后的效果相同，即合金经过一次吸放氢循环后吸氢效果最佳。因此$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 合金的最佳处理条件应为：对合金在773 K×30 min条件下的真空加热，再对其进行1次吸放氢循环。

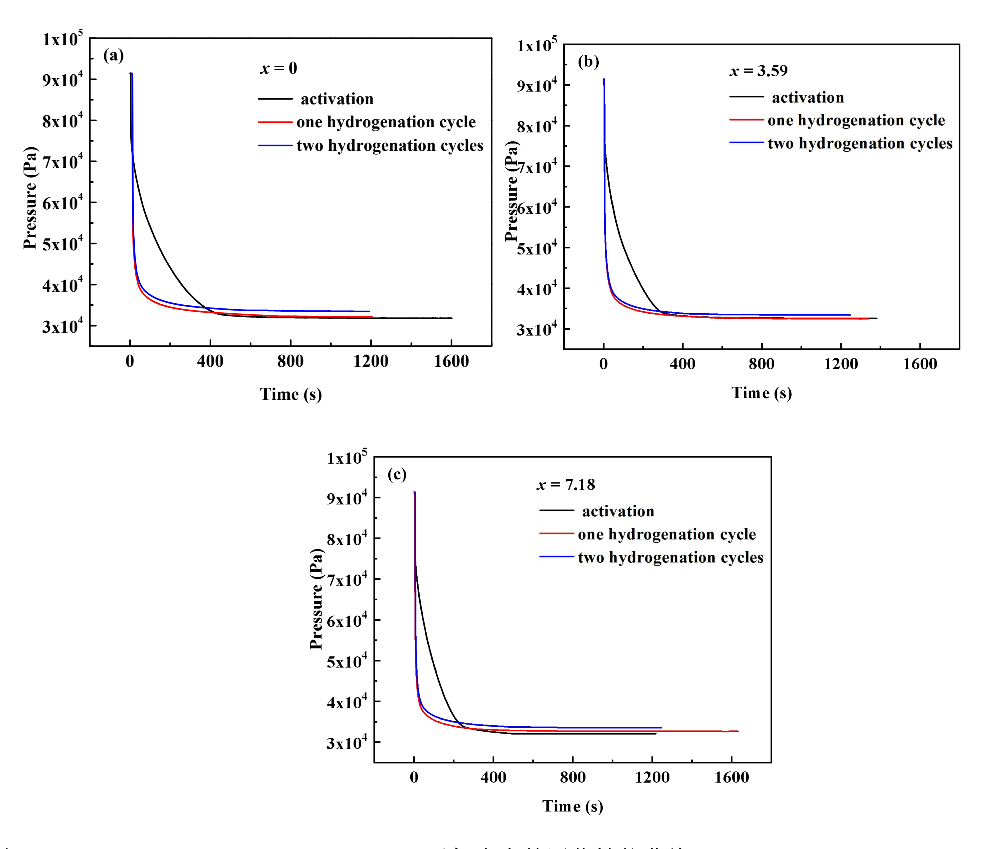


图 5 $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0, 3.59, 7.18) 吸氢合金的活化性能曲线 (a) x = 0; (b) x = 3.59; (c) x = 7.18

Fig.5 Activation Curve of $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (a) x = 0; (b) x = 3.59; (c) x = 7.18

图 6 给出了 Zr-V-Fe-Cr 系列合金样品在 673K、723K、773K、823K 条件下的吸氢 PCT 曲线。其中横坐标是氢含量(*H/M*)，纵坐标为平衡时氢气的压力。从图中可以看出，随着温度的上升，平台压逐渐上升。 PCT 曲线中的 α 相阶段为 0~0.1 (*H/M*) ，合金形成 α 固溶体的阶段非常短暂，在这个阶段中主要发生的过程是氢气吸附在合金表面以及氢逐渐进入合金间隙形成固溶体的过程。在此过程中合金的表面形状和组织形貌不会发生变化，合金硬度提高，不会发生粉化。PCT 曲线中的 (α+β) 相阶段为 0.1~0.7 (*H/M*) ，在这个阶段，α 相会逐渐转变为 β 相，此时合金晶胞参数逐渐增大，合金生成氢化物相，合金逐渐发生粉化。当大于 0.7 (*H/M*) 时，随着氢含量的增加，β 相会逐渐接近化学计量组成，此时主要是氢原子在金属氢化物晶胞中的内扩散过程[24]。

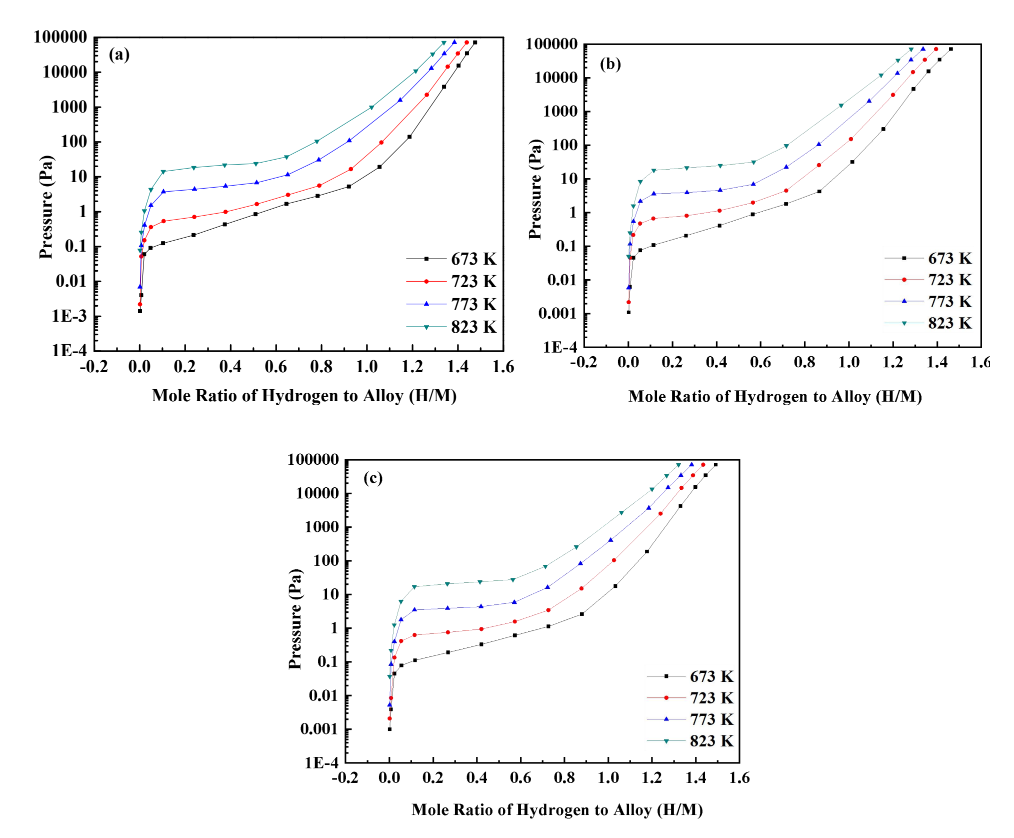
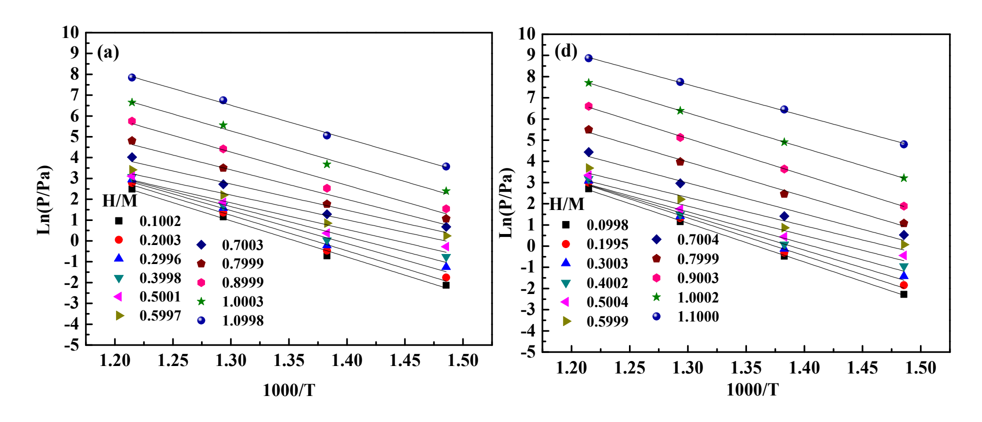


图 6 $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18)合金在不同温度下的吸氢 PCT 曲线 (a) x = 0; (b) x = 3.59; (c) x = 7.18

Fig.6 PCT curves of $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (a:x=0; b:x= 3.59; c:x=7.18) alloy at different temperatures

随后对 $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18-x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 系列合金选取一组吸氢量下不同实验温度时的平衡压力，以 InP 为纵坐标，$1000/T$ 为横坐标做图，如图 7 所示。由图可知，合金热力学拟合具有良好的线性相关性。



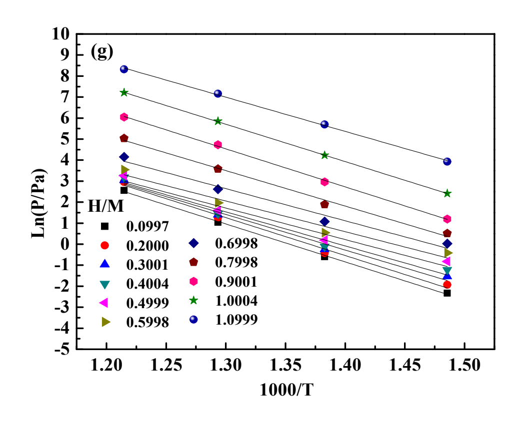


图 7 $Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18\text{-}x}Cr_x$ (x = 0-7.18) 系列合金吸氢 Van't Hoff 拟合曲线: (a) x = 0; (b) x = 3.59; (c) x = 7.18

Fig.7 Van't Hoff fitting curve of $Zr_{56.97}V_{36.85}Fe_{7.18\text{-}x}Cr_x$ (a:x=0; b:x= 3.59; c:x=7.18) alloy

根据拟合线的斜率和截距便可以得到焓变 ΔH^{Θ} 和熵变 ΔS^{Θ}，然后根据范特霍夫方程[25]：

$$\text{In}(P_{eq}) = \frac{\Delta H^{\Theta}}{RT} - \frac{\Delta S^{\Theta}}{R} \qquad (1)$$

式中：P_{eq} 是系统平衡压；T 是热力学温度；R 是气体常数；ΔH^{Θ} 和 ΔS^{Θ} 分别是标准摩尔焓和摩尔熵。根据合金的 PCT 曲线和 Van't Hoff 方程可以计算出合金在室温时的平衡压随着 Cr 含量的提高，合金的室温平衡压从 10^{-10}Pa 量级降低到 10^{-13}Pa 量级。合金氢化物的稳定性逐渐提高。

4　结论

（1）$Zr_{56.97}V_{35.85}Fe_{7.18\text{-}x}Cr_x$ （x=0 ,3.59,7.18）系列合金由 α-Zr 相和 C15-ZrV_2 相组成。随着 x 的增大，C15-ZrV_2 相的晶胞体积逐渐增大，合金的吸氢动力学性能逐步提高，$t_{0.9}$ 由 90 s 逐渐提高到 25 s。主要原因是晶胞体积增大降低了扩散激活能，合金吸氢量从 2.19 wt% 逐渐增大到 2.24 wt% ；

（2）使合金达到最佳吸氢性能的处理工艺为：773 K，30 min 条件下的真空加热，再对其进行 1 次吸放氢循环。

（3）从 PCT 曲线计算得出：在较宽的 (α+β) 两相区域，随着 Cr 含量的增加，室温平台压总体呈现逐渐下降的趋势。主要是因为随着 Cr 含量的增加，晶胞体积增大，导致氢原子占据间隙位置时产生的阻力减小，从而使合金吸氢平台压下降，氢化物稳定性提高。

参考文献:

[1]　帅涛, 谢勇辉. 导航卫星星载氢原子钟[J]. 科学, 2016, 68(5): 11-15.
Shuai T, Xie Y H. Hydrogen atomic clock for navigation satellite[J]. science, 2016, 68(5): 11-15

[2]　李树洲, 王茂磊, 肖胜红. 环境温度对氢原子钟稳定度的影响[J]. 现代导航, 2017, (2): 118-121.
Li S Z, Wang M L, Xiao S H . Frequency Stability of Hydrogen Maser Affected by Environment Temperature[J]. Modern navigation, 2017, (2): 118-121.

[3]　李荣凯，李锡瑞，蔡勇. 基于机器学习方法的氢原子钟故障诊断研究[J]. 天文研究与技术，2020，17 (3): 349-356

Li R, Li X, Cai Y. Research on Fault Diagnosis of Hydrogen Maser Based on Machine Learning[J]. Astronomical Research & Technology, 2020，17 (3): 349-356
[4] 潘志兵, 谢勇辉, 帅涛, 陈鹏飞, 裴雨贤, 潘晓燕, 赵阳, 林传富. 星载氢原子钟用多段线圈式 C 场的仿真及应用[J]. 2020, 17 (3): 341-348
Pan Zhibing, Xie Yonghui, Shuai Tao, Chen Pengfei, Pei Yuxian, Pan Xiaoyan, Zhao Yang, Lin Chuanfu. Simulation and Application of Multi-section Coil for C Field Used in Space Passive Hydrogen Maser[J]. 2020, 17 (3): 341-348
[5] 魏伟, 武云云. 惯性/天文/卫星组合导航技术的现状与展望[J]. 现代导航, 2014, (1): 62-65.
Wei W, Wu Y Y . Status and Prospect of INS/CNS/GNSS Integrated Navigation Technology[J]. Modern navigation, 2014, (1): 62-65.
[6] 赵敏, 赵丽屏. 全球卫星导航定位系统抗干扰技术[J]. 指挥信息系统与技术, 2016, 7(1):37-40.
Zhao M, Zhao L P. Anti-jamming technologies for global satellite navigation and positioning systems[J]. Command information system and technology, 2016, 7(1):37-40.
[7] L. Mattioni, M. Belloni, P. Berthoud, I. Pavlenko, H. Schweda, Q. Wang, P. Rochat, F. Droz, P. Mosset, and H. Ruedin, The development of a passive hydrogen maser clock for Galileo navigation system [R]. GALILEO AVIONICA FLORENCE (ITALY), 2002.
[8] P. Berthoud, I. Pavlenko, Q. Wang, and H. Schweda, The engineering model of the space passive hydrogen maser for the European global navigation satellite system Galileo [C]// Frequency Control Symposium Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003 IEEE International. IEEE, 2003: 90-94.
[9] Droz F , Mosset P , Barmaverain G , et al. The on-board Galileo clocks: Rubidium standard and Passive Hydrogen Maser - current status and performance[C]// Frequency and Time Forum (EFTF), 2006 20th European. IEEE, 2012.
[10] 王文明, 张燕军, 杨浩. 双真空主动型氢脉泽真空系统设计[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(003):252-255.
Wang W M, Zhang Y J, Yang H. Design of Dual-Vacuum System Dedicated to Active Hydrogen Maser. Chinese Journal of vacuum science and technology, 2012, 32(003):252-255.
[11] 戴家瑜, 林传富. 镧镍储氢技术在氢原子钟中的应用[J]. 中国科学院上海天文台年刊, 2007(00):160-165.
Dai J Y, Ling C F. Hydrogen absorbing alloy application in hydrogen maser[J]. Annals of shanghai astronomical observatory, 2007(00):160-165.
[12] Parker T E , Romisch S . A Clock Ensemble using only Active Hydrogen Masers[C]// Precise Time & Time Interval Systems & Applications Meeting. 2017.
[13] Bobylev V V , Bajkova A T . The z Distribution of Hydrogen Clouds and Masers with Kinematic Distances[J]. Astronomy Letters, 2016, 42(3):182-192.
[14] Salas A G , Attai W , Oyadomari K , et al. PhoneSat in-flight experience results[C]// Small Satellites Systems and Services Symposium. 2014.
[15] P. Rochat, F. Droz, P. Mosset, G. Barmaverain, Q. Wang, D. Boving, L. Mattioni, M. Belloni, M. Gioia, U. Schmidt, T. Pike, and F. Emma, The onboard galileo rubidium and passive maser, status and performance[C]// Frequency Control Symposium and Exposition, 2005. Proceedings of the 2005 IEEE International. IEEE, 2005: 26-32.
[16] F. Droz, P. Rochat, G. Barmaverain, M. Brunet, J. Delporte, J. Dutrey, F. Emma, T. Pike, and U. Schmidt, On-Board Galileo RAFS, current status and Performances [C]// Frequency Control Symposium Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum, 2003. Proceedings of the 2003 IEEE International. IEEE,

2003: 105-108.

[17] 张继红, 李晶, 操春燕. 被动型氢钟小型化轻量化研制进展[C]// 第四届中国卫星导航学术年会.
Zhang J H, Li J, Cao C Y. Development of miniaturized and lightweight passive hydrogen clocks[C]// The 4th China Annual Conference on satellite navigation.

[18] K. Ichimura, M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Takeuchi, Recovery and storage of tritium by Zr-V-Fe getter [J]. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1985, 36(7): 592.

[19] T.T. Zuo, R.B. Li, X.J. Ren, and Y. Zhang, Effects of Al and Si addition on the structure and properties of CoFeNi equal atomic ratio alloy [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 371: 60-68.

[20] Lee S M , Lee J Y . The trapping and transport phenomena of hydrogen in nickel[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17(2):181-187.

[21] E. Wu, W.H. Li, and J. Li, Extraordinary catalytic effect of Laves phase Cr and Mn alloys on hydrogen dissociation and absorption [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1509-1517.

[22] P. Ma, E.D. Wu, and W.H. Li, Hydrogen storage properties and microstructures of $Ti_{0.7}Zr_{0.3}(Mn_{1-x}V_x)_2$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(25): 13569-13575.

[23] H. Ye, H. Zhang, J.X. Cheng, and T.S. Huang, Effect of Ni content on the structure, thermodynamic and electrochemical properties of the non-stoichiometric hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 308(1): 163-171

[24] M.K. Kumar, and S. Ramaprabhu, Hydrogen absorption characteristics in $Mm_xTb_{1-x}Co_2$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(12): 1890-1897.

[25] G.G. Libowitz, and A.J. Maeland, Hydride Formation by B.C.C. Solid Solution Alloys [J]. Materials Science Forum, 1988, 31: 177-196.

Study on Zr-V-Fe-Cr Hydrogen Source for Lightweight Hydrogen Atomic Clock

Ai Yongchang, Su Tong, Huang Shuiming, Xu Kai, Hou Xueling

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: With the development of space astronomy technology, small astronomy satellites with lightweight become the research focus in the field of aerospace. As the heart of an astronomical satellite, it is very imperative for the hydrogen maser lasers to be lightweight。 At present, the adsorption pump used in hydrogen atomic clock is titanium porous material, has some problems, such as low hydrogen capacity, large volume and high activation temperature, which increases the weight of hydrogen maser lasers. In this paper, The Zr-V-Fe-Cr hydrogen-absorbing alloy with large hydrogen storage capacity were studied. The results show that the hydrogen storage capacity of the new alloy is higher than that of Ti, and the hydrogen absorption performance can meet the requirements of use. It provides a new option for the lightweight hydrogen source system of the hydrogen atomic clock, and is expected to be used in the next generation of lightweight hydrogen atomic clocks.

Key words: Hydrogen absorption alloy; Hydrogen atomic clock; Zr-V-Fe-Cr; Hydrogen absorption properties

收稿日期：2020年4月24日

*基金项目：加强计划技术领域基金（2020-JCJQ-JJ-418）

作者简介：艾永昌(1996-)，男，硕士，研究方向：储氢合金，邮箱：ayc1996@foxmail.com

通讯作者：侯雪玲，女，研究员， 研究方向：储氢合金和吸气材料，邮箱：flybird1656@163.com